UEBER

EINIGE UNSYMMETRISCHE SECUNDÄRE AROMATISCHE HYDRAZINE

MIT UNGESÄTTIGTEN ALKOHOLRADIKALEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

CONRAD CLAESSEN

AUS

AACHEN.

AACHEN.

DRUCK VON C. H. GEORGI.

1890.

Referent: Privatdocent Dr. Toehl.

SEINEM LIEBEN VATER

AUS DANKBARKEIT.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, an dieser Stelle für das liebenswürdige Entgegenkommen, und für das Interesse, welches er mir zugewandt, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die chemischen Verbindungen, bei welchen eine Verkettung der Stickstoffatome stattfindet, sind bei Weitem nicht so zahlreich wie die Verbindungen, welche durch Verkettung von Kohlenstoffatomen zu entstehen pflegen.

Die vorzugsweise bis zum Jahre 1875 bekannten Verbindungen mit Stickstoffverkettung waren die Azo-, Diazo- und Hydrazoverbindungen und die von Wertheim und Geuther entdeckten Nitrosamine, Nitrosoderivate der secundären Amine.

Im Jahre 1875 nun entdeckte E. Fischer eine neue Körperklasse, deren Verhalten zu der Ansicht führte, dass sie die von Strecker und Römer im Hydrazobenzol angenommene Atomgruppe N—N= enthalte und als Derivate des Diamids NH_2 NH_2, welches damals in freiem Zustande noch nicht bekannt war, später aber von Curtius isolirt wurde, zu betrachten sei.

Dieser, durch ihre ausserordentliche Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Körperklasse, legte E. Fischer den Namen Hydrazine bei.

Die Hydrazine zerfallen in primäre, secundäre und tertiäre Hydrazine, die primären und secundären wiederum in symmetrische und unsymmetrische. Von tertiären Hydrazinen ist nur die durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Acetylverbindung

$$C_6\ H_5\ NCH_3\ NCH_3\ C_2\ H_3\ O$$

bekannt.

Als primäre bezeichnet man die einfach, als secundäre die zweifach und als tertiäre die dreifach substituirten Hydrazine.

Als symmetrische oder β Hydrazine bezeichnen wir solche Hydrazine, in welchen in beiden Amidogruppen je ein Wasserstoffatom durch ein einwertiges Radikal ersetzt ist.

Unsymmetrische oder α Hydrazine sind die Hydrazine, in denen die beiden Wasserstoffatome ein und derselben Amidogruppe durch zwei einwertige Radikale ersetzt sind.

Zu diesen Hydrazinen der aromatischen Reihe gelangte Fischer 1) durch Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Salze der Diazokörper und Reduktion der entstandenen Kalisalze der Diazosulfosäuren zu phenylhydrazinsulfatsaurem Kalium.

$$C_6\ H_5\ N{=}N\ NO_3 + K_2\ SO_3$$
$$= C_6\ H_5\ N{=}N\ KSO_3 + KNO_3.$$

$$C_6\ H_5\ N{=}N\ KSO_3 + H_2$$
$$= C_6\ H_5\ NH{-}NH\ KSO_3.$$

Diese Verbindung mit Salzsäure behandelt, lieferte Phenylhydrazin und schwefelsaures Kalium.

$$C_6\ H_5\ NH{-}NHKSO_3 + H_2\ O + HCl$$
$$= C_6\ H_5\ NH{-}NH_2\ HCl + KHSO_4.$$

Victor Meyer zeigte später, dass sich auch durch Reduktion der Salze der Diazoverbindungen vermittelst Zinnchlorür Phenylhydrazin erhalten lässt.

$$C_6\ H_5\ N{=}N\ Cl + 2\ Sn\ Cl_2 + 4\ H\ Cl$$
$$= C_6\ H_5\ NH{-}NH_2\ HCl + 2\ Sn\ Cl_4.$$

Die entsprechenden Hydrazine der Fettreihe erhielt Fischer durch Reduktion von Harnstoffderivaten. So z. B. erhielt er das Aethylhydrazin aus Diaethylharnstoff mittelst der Nitroso und Hydrazinverbindung.

$$\begin{matrix} C_2\ H_5\ NH \\ C_2\ H_5\ NH \end{matrix}\!\!>\!Co \text{ gibt } \begin{matrix} C_2\ H_5\ NH \\ C_2\ H_5\ NH \end{matrix}\!\!>\!Co \text{ und } \begin{matrix} C_2\ H_5\ NH \\ C_2\ H_5\ NH \end{matrix}\!\!>\!Co$$

Letztere zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in $C_2\ H_5\ NH_2$, CO_2 und Aethylhydrazin.

Die secundären und zwar die unsymmetrischen Hydrazine der aromatischen Reihe erhielt der genannte Chemiker durch Reduktion der Nitrosamine vermittelst Zink und Essigsäure.

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_2\ H_5 \end{matrix}\!\!>\!N{-}NO + 2\ H_2$$
$$= \begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_2\ H_5 \end{matrix}\!\!>\!N{-}NH_2 + H_2\ O.$$

Ferner entstehen dieselben durch Einwirkung von Alkylbromiden auf Phenylhydrazin neben bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin.

$$2\ C_6\ H_5\ NH\ NH_2 + C_2\ H_5\ Br$$
$$= C_6\ H_5\ N_2\ H_2\ C_2\ H_5 + C_6\ H_5\ NH\ NH_2\ HBr.$$

Hierbei jedoch wird neben der unsymmetrischen Base immer etwas der symmetrischen gebildet. Um diese zu trennen benutzte Fischer die Erfahrung, dass beim Schütteln mit gelbem Quecksilberoxyd die unsymmetrischen secundären Hydrazine in gut krystallisirte, nicht flüchtige Verbindungen, Tetrazone genannt, übergehen, während die symmetrischen secundären Hydrazine in den Azokörper übergeführt werden, der sich durch Reduktion in das symmetrische Hydrazin überführen lässt. Nach dieser Methode konnte man aber nur die symmetrischen, nicht die unsymmetrischen Hydrazine erhalten.

Vor einigen Jahren nun machte A. Michaelis die Beobachtung, dass metallisches Natrium in der Wärme von Phenylhydrazin aufgenommen wird, indem das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Natrium ersetzt wird. Ferner stellte der genannte Chemiker fest, dass an Stelle des Natriums Alkyle treten können. Genannter Chemiker arbeitete nun mit B. Philipps eine Methode aus, die es leicht ermöglichte, unsymmetrische Hydrazine zu erhalten. [1])

Diese Hydrazine sind farblose ölige Flüssigkeiten, die an der Luft dunkel gefärbt werden und sich in concentrirter Salzsäure klar lösen. Ihr Siedepunkt liegt bei den Anfangsgliedern nahe dem des Phenylhydrazins.

Die Chlorhydrate der unsymmetrischen Hydrazine sind alle löslich in Benzol und es ist hierdurch leicht ermöglicht die reine Base darzustellen.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der symmetrischen und unsymmetrischen Hydrazine gegen Fehling'sche Lösung und Oxydationsmittel, besonders, wie schon erwähnt, gegen gelbes Quecksilberoxyd.

Die symmetrischen Hydrazine reduciren gleich den primären Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, die unsymmetrischen aber

---

[1]) Ann. der Chemie. Bd. 157, S. 170.

erst beim Erwärmen. Bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd werden die symmetrischen oder β-Derivate in Azokörper übergeführt, aus denen sie durch Reduktion wiedergewonnen werden können. Die unsymmetrischen oder α-Derivate werden dagegen unter denselben Bedingungen in die schon oben erwähnten Tetrazone übergeführt, welche sich durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen und beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Säuren leicht verändert werden.

Ferner entstehen bei der Behandlung mit salpetriger Säure aus den α-Derivaten unter Abspaltung der NH_2 Gruppe Nitrosamine.

Sehr gross ist die Verschiedenheit des Verhaltens der Hydrazine bei der Condensation von gesättigten und ungesättigten Aldehyden und Ketonen sowie ungesättigten Alkoholradikalen.

Bei der Condensation von Methyl und Aethylhydrazin mit gewöhnlichen Aldehyden gelangte Fischer zu gut krystallisirenden Körpern, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichneten und denen er den Namen Hydrazone beilegte. Dieselben spalten sich beim Behandeln mit Salzsäure alle in ihre Componenten, Phenylhydrazin und den betreffenden Aldehyd.

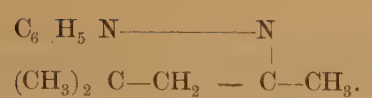
Ganz anders war das Verhalten von Acrolein und Mesithyloxyd. Hierbei erhielt der genannte Chemiker nicht wie zu erwarten gewesen wäre Hydrazone, sondern Körper, denen Knorr den Namen Pyrazoline[1]) beigelegt hat. Diese Verbindungen geben mit Kaliumbichromat und Salzsäure die von Knorr angegebene Farbenreaktion. Dieser Körper war also ein Phenylpyrazolin, entstanden entsprechend der Gleichung:

$$\begin{aligned} &\| \; C_6 H_5 NH NH_2 + CH_2 CH CHO \\ &= C_6 H_5 NH{-}N{=}CH{-}CH{-}CH_2 + H_2 O \\ &\quad C_6 H_5 NH{-}N{=}CH{-}CH{=}CH_2 \; C_6 H_5 \quad \begin{matrix} N \\ | \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \\ N \\ \| \\ CH. \end{matrix} \end{aligned}$$

Ganz analog verläuft die Reaktion bei der Einwirkung von Mesithyloxyd, wobei das Trimethylphenylpyrazolin entsteht.

---

[1]) Ann. d. Chem. Bd. 238.



In der Erwartung, bei der Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin Dihydrophenylpyrazolin zu erhalten, führte E. Fischer auch diese Reaktion aus, erhielt hierbei jedoch eine Base, welche alle Eigenschaften der secundären Hydrazine besass, und sich bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd wie eine symmetrische Verbindung verhielt Derselbe gelangte so zu einer grossen Menge einer bei vermindertem Drucke unzersetzt siedenden Flüssigkeit, deren Eigenschaften die eines Azokörpers waren. Demnach mussten sich die ungesättigten Alkylbromide ganz anders bei der Einwirkung auf Phenylhydrazin verhalten wie die gesättigten, da erstere unsymmetrische, letztere symmetrische Hydrazine lieferten.

Diese Bildungsweise eines secundären symmetrischen Hydrazins war um so bemerkenswerter, als sich diese Art von Verbindungen sehr schwer erhalten lässt und hier eine treffliche Gelegenheit zum Studium der Eigenschaften der symmetrischen Hydrazine geboten war.

Um nun das symmetrische Hydrazin mit dem betreffenden unsymmetrischen zu vergleichen, suchte ich letzteres auf Veranlassung des Herrn Professor A. Michaelis darzustellen, und benutzte dazu die Einwirkung von Allylbromid auf Natriumphenylhydrazin, eine Reaktion, die aller Analogie nach die unsymmetrische Verbindung liefern musste Ich erhielt jedoch auf diese Weise eine Base, welche der von E. Fischer dargestellten ganz ähnlich war und auch ganz entsprechende Derivate lieferte, vor allem aber bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd kein Tetrazon gab, sondern eine mit Wasserdampf oder unter vermindertem Druck unzersetzt siedende Flüssigkeit. Da es nun hiernach ungewiss war, ob nicht in Folge einer Umlagerung auch aus dem Natriumphenylhydrazin ein symmetrisches Hydrazin entstanden sei, so blieb mir nichts weiter übrig, als durch Reduktion von Nitrosoallylanilin das unsymmetrische Hydrazin darzustellen und dies mit den übrigen Basen zu vergleichen.

Ich will hier gleich anführen, dass sich bei allen oben erwähnten Reaktionen stets vorwiegend das unsymmetrische Hydrazin

bildet, und dass auch bei Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin nur wenig der symmetrischen Base entsteht. Die Hydrazine mit ungesättigten Alkoholradikalen haben die merkwürdige Eigenschaft, mit Quecksilber kein Tetrazon zu bilden, sondern durch Umlagerung in einen Azokörper übergeführt zu werden, aus dem durch Oxydation mit Eisenchlorid ein Tetrazon erhalten wird, das ganz den Tetrazonen mit gesättigten Alkoholradikalen entspricht. Ich gebe im Folgenden ausführlicher die gemachten Untersuchungen an.

Allylphenylhydrazin.

$C_6 H_5 NC_3 H_5 NH_2$.

(Dargestellt durch Reduktion von Allylnitrosamin.)

Zur Darstellung des Hydrazins bedurfte ich zuerst des Allylanilins. Dasselbe ist schon früher von Schiff[1]) dargestellt worden und wird von ihm als farblose, bei 208—209 Grad siedende, nach Anilin und Geranium riechende Flüssigkeit beschrieben. Er erhielt dasselbe durch Einwirkung von Allyljodid auf Anilin und Zersetzung des entstandenen Jodwasserstoffsäuren Allylanilins mit Alkali. Bei Wiederholung dieser Versuche unter Anwendung sowohl von Jod als Bromallyl fand ich, dass selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Anilin stets ein Gemisch von Mono und Diallylanilin entsteht, aus dem sich durch fraktionirte Destillation Ersteres nicht isoliren lässt. Da ich nun zur Darstellung des Allylphenylhydrazins nur das reine Nitrosoallylanilin gebrauchte, so wandte ich dieses Gemisch unmittelbar an, indem ich nach der von E. Fischer beschriebenen Methode auf die stark saure Lösung salpetrigsaures Kalium einwirken liess, wobei sich nur Nitrosoallylanilin ausscheidet, während gebildetes Nitrosodiaethylanilin in Lösung bleibt und eine geringe Menge vorhandenen Anilins diazotirt wird, also ebenfalls in Lösung bleibt.

Dementsprechend verfuhr ich in folgender Weise:

1 Mol. Allylbromid wurde allmälig zu 2 Mol. Anilin hinzugefügt, wobei sich unter starker Wärmeentwicklung bromwasser-

[1]) Ann. Splb. IV. S. 364.

stoffsaures Anilin und die Allylaniline bilden. Nach 24stündlichem Stehen wurde die breiförmige Masse mit Wasser geschüttelt, wobei das bromwasserstoffsaure Anilin in Lösung ging. Die wässerige Lösung wurde von dem oben schwimmenden Oele getrennt, mit Kali getrocknet und destillirt. Hierbei war kein konstanter Siedepunkt zu beobachten, sondern die Base ging zwischen 190—230 Grad über. (Eine erhebliche Menge des Destillates siedete bei 213—215°, sodass mir dies der Siedepunkt des Monoallylanilins zu sein scheint; bei 208—209 ging nur ein sehr geringer Teil und nicht konstant über.) Die über 200° siedende Fraktion wurde nun in starker Salzsäure gelöst und die stark saure Lösung mit Natriumnitrit versetzt und geschüttelt, wobei sich das Allylnitrosamin als dunkles Oel abschied. Dieses wurde nun mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Aethers sofort mit Zinkstaub und Essigsäure auf folgende Weise reducirt.

Je 100 gr Allylphenylnitrosamin wurden in 100 gr wasserfreiem Aether gelöst und diese Lösung allmählich in ein Gemisch von 200 gr Eisessig und 100—150 gr Zinkstaub eingetragen, wobei Sorge zu tragen war, dass die Temperatur 12—15° nicht überstieg. Nachdem die ganze Portion eingetragen, wurde das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, vom Zinkstaub colirt und filtrirt. Das Filtrat wurde mit Kali zersetzt und die abgeschiedene freie Base mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde die Base mit Wasserdämpfen destillirt und so eine kleine Menge einer öligen Flüssigkeit erhalten, welche Fehling'sche Lösung stark reducirte. Diese Base bestand voraussichtlich aus dem gesuchten Hydrazin, siedete aber im luftverdünnten Raume noch nicht konstant, was wahrscheinlich von geringen Mengen secundären Anilins herrührte, das sich nach dieser Methode stets bildet.

Zur Reinigung derselben benutzte ich die Beobachtung, dass die Hydrazinbase wie alle bis jetzt untersuchten secundären aromatischen Hydrazine ein in heissem Benzol lösliches und beim Erkalten daraus schön krystallisierendes Salz bildet. Dementsprechend löste ich die Base in dem mehrfachen Volumen Benzol und leitete so lange trockene Salzsäure unter Kühlung ein, bis diese auch beim Umschütteln nicht mehr aufgenommen wurde.

Das Salz scheidet sich hierbei sofort fast quantitativ in feinen weissen Nadeln aus, die, sobald die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt ist, eine rötliche Färbung annehmen. Zuletzt wurde das Salz mit der Pumpe abgesaugt, mit trocknem Benzol gewaschen und dann aus heissem Benzol umkrystallisiert. Das so erhaltene Salz war völlig weiss, seideglänzend, schmolz bei 137° und löste sich leicht in Wasser. Die vollständige Analyse desselben zeigte, dass das ganz reine Salz des der Darstellung nach sicher unsymmetrischen Hydrazins vorlag.

0,1350 gr Subst. gaben 0,2875 gr CO_2 und 0,0905 gr H_2O
0,1150 „ „ „ bei 20° und 748 mm Druck 15,2 ccm N
0,1760 „ „ „ 0,1370 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C 58,53	C 58,07
H 7,04	H 7,30
N 15,19	N 14,90
Cl 19,24	Cl 19,39
100,00 Procent	99,66 Procent.

Die aus diesem Salze abgeschiedene und mit Kali getrocknete Base bildete eine farblose, leicht gelblich werdende ölige Flüssigkeit, welche nur unter vermindertem Drucke unzersetzt siedete.

Unter einem Drucke von 183,5 mm ging sie bei 198° über, jedoch nicht völlig unzersetzt, bei einem Drucke von 109,5 mm ging sie bei 177° ganz unzersetzt über.

Diese Base benutzte ich, da dieselbe verhältnissmässig schwer zu erhalten war, hauptsächlich zum Studium ihrer Eigenschaften und um die andere, auf bequemere Weise dargestellte Base damit vergleichen zu können.

Die reine Base reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte nur allmählich, schnell in der Hitze und ist in verdünnter Schwefelsäure leicht und klar löslich. Versetzt man diese Flüssigkeit mit einem Tropfen Kaliumdichromatlösung, so tritt keine Spur der schönen Pyrazolinreaction ein, d. h. keine fuchsinrothe Färbung, was bei der rohen, auf andere Weise dargestellten Base stets der Fall ist. Setzt man ferner zu einem Tropfen der Base wenig concentrirte Salzsäure, so erhält man nach einigen Sekunden lange

Nadeln des salzsauren Salzes, die sich in mehr Salzsäure klar lösen. Sobald die Verbindung auch nur mit geringen Spuren anderer Basen verunreinigt ist, treten diese Krystalle nicht auf. Bringt man einige Tropfen der Base auf einem Uhrglase mit Benzaldehyd zusammen, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung ein Hydrazon, das nach dem Erkalten beim Reiben mit einem Glasstabe sofort krystallinisch erstarrt.

Auch hier wird durch geringfügige Verunreinigungen die Krystallisation des Hydrazons entweder sehr erschwert oder ganz aufgehoben. Auch mit Essigsäureanhydrid sowie Phenylsenfoel gibt sie leicht krystallisirende Derivate. In ätherischer Lösung wird sie durch Quecksilberoxyd nach kurzer Zeit lebhaft oxydirt. Destillirt man von dem Filtrate den Aether ab, so hinterbleibt jedoch kein Tetrazon wie zu erwarten war, sondern eine gelbe, stechend riechende Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen leicht und unverändert flüchtig ist.

Dieselbe wird durch concentrirte Salzsäure unter Abscheidung einer flockigen Substanz verändert, ist jedoch in sehr verdünnter Säure unzersetzt löslich und diese Lösung gibt auf Zusatz eines Tropfens Kaliumdichromat nach wenigen Minuten eine intensiv blaue, lang unverändert bleibende Färbung. Auf die Natur dieses Oxydationsproduktes werde ich später zurückkommen. Schüttelt man dagegen das α Phenylhydrazin mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, so erhält man einen festen Körper, der seinem Verhalten nach als ein Tetrazon anzusprechen ist und welcher bei den Derivaten näher beschrieben werden wird.

II.

Allylphenylhydrazin aus Natriumphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Allylbromid auf Natriumphenylhydrazin führte ich im Wesentlichen in der von B. Philips zur Darstellung secundärer unsymmetrischer Hydrazine angegebenen Weise aus. [1])

[1]) Ann. d. Chemie. Bd. 252, S. 272.

In 100 gr Phenylhydrazin wurde die berechnete Menge blank geschabtes metallisches Natrium in der Wärme eingetragen und nach erfolgter Lösung vermittelst des Vacuums möglichst von dem anhaftenden Anilin und Phenylhydrazin befreit.

Das so gewonnene Natriumphenylhydrazin wurde nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom unter wasserfreiem Benzol fein gepulvert und in einen Kolben gespült. Hierauf wurde langsam unter guter Kühlung die berechnete Menge Allylbromid hinzugefügt und nachdem in der Kälte keine Reaction mehr zu bemerken war, wurde das Gemisch zur vollständigen Umsetzung noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Ende der Reaction lässt sich leicht an der Entfärbung des Natriumphenylhydrazins erkennen, welches von Anfang gelb gefärbt, nach Beendigung der Reaction vollständig weiss sein muss. Die noch heisse Flüssigkeit wird jetzt von dem gebildeten Bromnatrium abfiltrirt und das Filtrat noch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit rot und es scheidet sich eine Menge des Additionsproduktes von Allylanilin und Bromallyl (Diallylazoniumbromid) aus. Nach dem Erkalten schüttelt man die Flüssigkeit mit Wasser aus, wobei das Additionsproduct in die wässerige Lösung geht, hebt die Benzolschicht sorgfältig ab und trocknet mit Aetzkali. Hierauf wird das Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt. Die Base bleibt als dunkel gefärbtes Oel zurück. Dieselbe wird sofort im Vacuum destillirt und geht bei einem Drucke von 140 mm bei einer Temperatur von 183° unzersetzt über.

Die Base ist farblos, färbt sich jedoch an der Luft schwach gelb. Sie reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen. In verdünnter Salzsäure löst sie sich klar auf. Fügt man zu dieser salzsauren Lösung einen Tropfen Kaliumdichromatlösung, so tritt eine fuchsinrothe Färbung ein, eine Farbenerscheinung, die, wie schon oben bemerkt, von Knorr für die Pyrazoline als characteristisch angegeben wurde. Mit Benzaldehyd condensirt sich die Base leicht unter Wasseraustritt, indem eine ölige Flüssigkeit entsteht, aus welcher nach längerem Stehen in der Kälte und Reiben mit einem Glasstabe eine krystallinische Masse erhalten wird, welche sich nach dem Umkrystallisiren mit

dem aus dem reinen α Phenylhydrazin erhaltenen Hydrazon identisch erwies. Ebenso verhielt sich die Base gegen Quecksilberoxyd und Eisenchloridlösung wie die reine α Verbindung. Demnach lag offenbar ein Gemisch von viel des α Allylphenylhydrazins mit wenig einer Base vor, welche oben erwähnte Farbenreaction verursachte. In der Darstellung des salzsauren, in Benzol leicht löslichen Salzes, hatte ich eine bequeme Methode, aus diesem Gemisch die reine α Verbindung zu isoliren. Zu diesem Zwecke stellte ich wiederum das salzsaure Salz nach dem im obigen angegebenen Verfahren dar, welches aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Beim Filtriren der Benzollösung blieb das anhaftende salzsaure Phenylhydrazin ungelöst auf dem Filter zurück. Das salzsaure Salz wurde in Wasser gelöst, durch Alkali zersetzt und die freie Base mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen der Base mit Aetzkali und Verdunsten des Aethers wurde dieselbe abermals im Vacuum destillirt. Die Ausbeute betrug 75% der angewandten Rohbase. Die Base zeigt die Pyrazolinreaction mit Kaliumdichromatlösung nicht mehr, ebenfalls ging die Darstellung von Derivaten, die mit der Rohbase nicht zu Stande zu bringen war, glatt von Statten.

Die Analyse ergab die für das Hydrazin verlangten Werthe:

0,1901 gr Subst. lieferten 0,1398 gr H_2O u. 0,5099 gr CO_2.

0,1299 „ „ gaben bei einer Temperatur von 19° und 744 mm Druck 22,1 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C 72,9	C 73,1
H 8,0	H 8,1
N 19,1	N 19,3
100,0 Procent	100,5 Procent.

Um nun die Natur der von E. Fischer und Knoevenagel dargestellten Base genau festzustellen, unterzog ich dieselbe noch einer genaueren Untersuchung.

Darstellung des Allylphenylhydrazin aus Phenylhydrazin.

Entsprechend den Angaben von E. Fischer und Knoevenagel[1]) wurden 100 gr Phenylhydrazin in 200 gr wasserfreiem Aether gelöst und 55 gr Allylbromid auf einmal hinzugegeben. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin, welche nach 30 stündlichem Stehen beendet war. Das bromwasserstoffsaure Salz wurde abfiltrirt und die ätherische Lösung mit einer zweiprocentigen Schwefelsäure durchgeschüttelt, wobei etwa unverändertes Phenylhydrazin in die wässerige Lösung ging. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde das dunkel gefärbte Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben, getrocknet und im Vacuum destillirt. Die Base siedete bei einem Drucke von 151 mm constant bei 178°.

E. Fischer und Knoevenagel sagen nun in ihren Angaben, dass das auf diese Weise dargestellte Hydrazin symmetrischer Natur sei, vielleicht aber Spuren der unsymmetrischen Verbindung enthalte. Um nun festzustellen, wie viel symmetrische Verbindung die Base enthalte, stellte ich wiederum nach der oben angegebenen Methode das salzsaure Salz dar, was jedoch bei Weitem nicht so rein war wie das aus Natriumphenylhydrazin dargestellte Salz und mehrere Male umkrystallisirt werden musste, ehe die wässerige Lösung desselben mit Kaliumdichromatlösung versetzt keine Pyrazolinreaction mehr zeigte. Die aus diesem Salze abgeschiedene Base zeigte in allen Punkten dasselbe Verhalten des wie oben dargestellten α Allylphenylhydrazins und besteht also etwa zu $^2/_3$ aus der unsymmetrischen Base.

Die entgegengesetzte Ansicht von Fischer und Knoevenagel erklärt sich dadurch, dass das Verhalten des Quecksilberoxydes gegen unsymmetrische Hydrazine, welches ich im Verlaufe der Arbeit zur Sprache bringen werde, diesen Forschern unbekannt war.

Von diesem reinen unsymmetrischen Allylphenylhydrazin, welches am besten aus dem Natriumphenylhydrazin gewonnen werden konnte, stellte ich folgende Derivate dar.

---

[1]) Ann. Bd. 239, S. 203.

I.

Acetylallylphenylhydrazin.

$C_6 H_5 NC_3 H_5 NH CO CH_3$.

Essigsäureanhydrid verbindet sich mit Allylphenylhydrazin unter lebhafter Erwärmung und unter Bildung einer dicken harzigen Masse. Diese wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Auf Zusatz von Wasser krystallisieren nach einiger Zeit farblose Nadeln aus, die bei 78° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in heissem Alkohol, Aether sowie Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Die Verbindung lässt sich nur aus der ganz reinen Base erhalten.

Die Analyse ergab:

0,2700 gr Subst. gaben 36,1 ccm N bei 14° u. 745 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 14,7	15,1.

II.

Benzoylallylphenylhydrazin.

$$C_6 H_5 N(C_3 H_5)—NH CO C_6 H_5$$

Lässt man etwas überschüssiges Benzoylchlorid auf die reine oder rohe Allylbahn einwirken, so erwärmt sich die Masse heftig, und wird auf Zusatz von Wasser in eine dunkle feste Harzmasse verwandelt. Diese wird zur Entfernung der gebildeten Benzoësäure mehrere Male mit Wasser ausgekocht, dann in verdünntem Alkohol gelöst, woraus das Hydrazin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 139° krystallisirt.

Die Analyse ergab:

0,1344 gr Subst. lieferten 12,7 ccm N bei 14° u. 747 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 11,1	10,9.

III.

Benzylidenallylphenylhydrazon.

$$C_6 H_5 NC_3 H_5 N = CH C_6 H_5.$$

Fügt man zu reinem α Allylphenylhydrazin die berechnete Menge Benzaldehyd, so erwärmt sich die Masse stark und es tritt in Folge Wasseraustrittes eine Trübung ein. Nach längerm Stehen und Reiben mit einem Glasstabe erstarrt die Masse zu einer gelben krystallinischen Verbindung. Dieselbe wurde aus Alkohol krystallisirt in farblosen Nadeln erhalten. Diese Nadeln schmelzen bei 52°, sind in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

Auch aus der aus Natriumphenylhydrazin erhaltenen Rohbase lässt sich diese Verbindung gewinnen, doch erstarrt das Condensationsprodukt nur schwer und man erhält nur geringe Ausbeute, da die Verunreinigung, welche die Rohbase enthält viel Hydrazon in Lösung hält.

Die Analyse ergab die verlangten Werthe.

0,1578 gr Subst. gaben bei 15° u. 74,3 mm Druck 16,3 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
11,8	11,8.

IV.

Acetonallylphenylhydrazon.

$$C_6 H_5 NC_3 H_7 N = C (CH_3)_2.$$

Ebenso wie das α Methyl und Aethylphenylhydrazin condensirt sich das α Allylphenylhydrazin nicht mehr mit Aceton in der Kälte. Dagegen entsteht ein Acetonallylphenylhydrazon bei der Einwirkung von berechneten Mengen Aceton und Allylphenylhydrazin bei Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100°. Dasselbe bildet ein gelbes Oel, welches im luftverdünnten Raume unter einem Drucke von 151 mm bei 179° unzersetzt siedete.

Die Analyse ergab:

0,1198 gr Subst. gaben 15,5 ccm N bei 16° u. 747 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
14,73	14,82.

V.

Allylphenylsulfosemicarbazid.

$C_6 H_5 NC_3 H_5 NH CS NHC_6 H_5$.

Erhitzt man berechnete Mengen Phenylsenfoel mit reinem oder dem rohen Allylphenylhydrazin längere Zeit in zugeschmolzenem Rohre im Wasserbade auf 100°, so erstarrt die Masse nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhält man daraus die reine Verbindung leicht in sehr feinen weissen verfilzten Nadeln, welche bei 103° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

Die Analyse ergab:

0,3049 gr Subst. lieferten 0,2500 Ba SO_4

0,1196 „ „ gab 15,6 ccm N bei 24° und 75,6 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
S 11,2	11,2
N 14,7	14,5.

VI.

Allylphenyltetrazon.

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} N{-}N = N{-}N \left\{\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right.$$

Diese Verbindung wird durch Schütteln der Base mit einer verdünnten Eisenchloridlösung erhalten. Sobald die auf dieser Lösung schwimmende Base sich in eine feste krystallinische Masse verwandelt hat, wobei sich die wässerige Flüssigkeit intensiv schmutzig roth färbt, schüttelt man mit Aether, verjagt letztern

von der abgehobenen ätherischen Schicht und krystallisirt das zurückbleibende, bald erstarrende Oel aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrazon sofort in prächtigen Krystallen aus.

Die Verbindung schmilzt bei 85° und verpufft bei raschem Erhitzen. In Aether und heissem Alkohol ist sie leicht, schwer in kaltem Alkohol löslich. In verdünnter kalter Salzsäure ist sie unlöslich, wird jedoch beim Erwärmen mit schwach grüner Farbe gelöst. Aus dieser Lösung fällt Natronlauge, eine weisse, feste basische Substanz, die jedoch beim Abfiltriren sofort zerfloss. Beim Erwärmen mit Salzsäure scheint das Tetrazon also eine Umlagerung zu erleiden.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,1099 gr Subst. gaben 19,5 ccm N bei 28° und 751 mm

0,1252 „ „ lieferten 0,3350 gr CO_2 und 0,0847 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
N 18,9	19,2
C 72,9	72,6
H 8,1	8,3
99,9	100,1.

Verhalten des α Allylphenylhydrazins gegen gelbes Quecksilberoxyd.

Wie im Vorhergehenden gezeigt, stimmt das α Allylphenylhydrazin in seinen Eigenschaften mit den bis jetzt dargestellten secundären Hydrazinen überein, in seinem Verhalten gegen Quecksilberoxyd zeigt es sich jedoch charakteristisch von diesen verschieden.

Wie schon oben erwähnt gehen die symmetrischen Hydrazine durch Quecksilberoxyd in flüssige, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Azokörper über, die unsymmetrischen dagegen in feste, gut krystallisierte Tetrazone. Letztere entstehen durch Vereinigung von zwei Molekülen der Base unter Austritt von 4 Wasserstoffatomen und verhalten sich zu der Base ähnlich wie die aromatischen Azoverbindungen zu den Aminbasen.

Die Zusammensetzung der Tetrazone ist demnach:

Von solchen Tetrazonen stellte E. Fischer das Methylphenyltetrazon von obiger Zusammensetzung und das Aethylphenyltetrazon [1])

dar. Später wurde noch von B. Philips das Isopropylphenyltetrazon, Isobutylphenyltetrazon, Isoamylphenyltetrazon und das *a* Benzylphenyltetrazon dargestellt [2]).

Ganz anders nun wie alle diese erwähnten secundären Hydrazine verhielt sich das von mir dargestellte Allylphenylhydrazin gegen gelbes Quecksilberoxyd, wie ich in Folgendem zeigen werde.

Die Base wurde in der doppelten bis dreifachen Menge Aether gelöst und in diese Lösung langsam gelbes Quecksilberoxyd eingetragen. Dasselbe wurde in kurzer Zeit lebhaft reduzirt. Ich trug nun so lange Quecksilberoxyd ein, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand und eine neue Menge des Oxydes nicht mehr angegriffen wurde. Hierauf wurde das Quecksilberoxyd abfiltrirt, mit Aether gewaschen und der Aether abdestillirt. Als Rückstand blieb nun nicht wie zu erwarten war ein festes Tetrazon, sondern eine gelbe, stechend riechende Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen leicht flüchtig war und bei einem Drucke von 134 mm zwischen 182 –185° zum grössten Teil unzersetzt siedete. Diese Verbindung hatte die Zusammensetzung

$$C_6\ H_5\ C_3\ H_5\ N_2,$$

wie eine Verbrennung und eine nach der Raoult'schen Methode ausgeführte Molekülargewichtsbestimmung bestätigten.

0,3146 gr Subst. gaben 0,1980 gr H_2O und 0,8499 gr CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C 73,9	73,6
H 6,8	6,9.

[1]) Ann. Bd. 199.

[2]) Ann. Bd. 252, Seite 270.

Bei der Molekülargewichtsbestimmung wurden 56,8103 gr Eisessig und 1,6197 gr Subst. angewandt.

Der Erstarrungspunkt des Eisessigs = 11,8°
Der Erstarrungspunkt des Gemisches = 11°

Temperaturerniedrigung = 0,8°

$$\frac{0{,}8 \times 56{,}8103}{1{,}6197 \times 100} = 0{,}244$$

$$0{,}39 : 0{,}244 = 159$$

Berechnet:	Gefunden:
146	159.

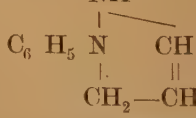
Die erhaltene Zahl stimmt also mit der berechneten hinreichend überein.

Die Stickstoffbestimmungen gaben stets etwas zu niedrige Zahlen, eine Erscheinung, die sich jedoch bei manchen Verbindungen der Hydrazine findet.

Das Oxydationsprodukt hatte also dieselbe Zusammensetzung wie die von Fischer und Knoevenagel erhaltene Verbindung und ergab sich auch in ihren Eigenschaften mit dieser identisch wie ein direkter Vergleich beider Verbindungen ergab.

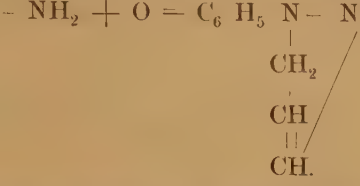
Der Körper wird durch konzentrirte Salzsäure unter Abscheidung einer flockigen Substanz verändert, ist jedoch in sehr verdünnter Salzsäure unzersetzt löslich.

Diese Lösung giebt mit einem Tropfen Kaliumdichromatlösung versetzt nach einigen Minuten eine intensiv blaue, lange unverändert bleibende Färbung. Es erschien demnach nicht unwahrscheinlich, dass das erhaltene Oxydationsprodukt den von Knorr entdeckten Hydropyrazolen nahe stand, welche sämtlich mit Kaliumdichromatlösung rote oder blaue Färbungen zeigen. Ein solches Phenyldihydropyrazol, welches mit dem Phenylpyrazolin isomer und von der Zusammensetzung



sein würde, konnte ja leicht entstanden sein, wenn bei der

Oxydation mit Quecksilberoxyd der NH_2 und der — CH_2 — CH = CH_2 Gruppe ein Wasserstoffatom entzogen würde.



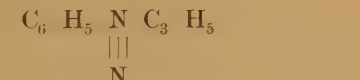
Jedoch das ganze Verhalten der Base gegen schwache Reduktionsmittel, Zinkstaub und Essigsäure, zeigte, dass eine solche Verbindung nicht entstanden war, da durch Reduktion reichliche Mengen Anilin entstanden, das durch seine charakteristischen Reaktionen leicht als solches nachgewiesen werden konnte. Eine Stickstoffbestimmung ergab ferner die verlangten Zahlen.

0,1389 gr Subst. gaben 16,6 ccm: N bei 8 Grad und 760 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,05	15,15.

Auch lieferte das Reduktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid reichliche Mengen Acetanilid. Diese Bildung von Anilin hätte aber bei einer solch ringförmigen Verbindung nicht stattfinden können, da dieselbe gegen Reduktionsmittel beständiger sein musste.

Es lagen also jetzt noch zwei Möglichkeiten für die Constitution dieses Körpers vor. Entweder konnte demselben die Constitution



zukommen, oder es musste durch Umlagerung eine Azoverbindung

entstanden sein.

Nach erster Auffassung stände die Verbindung den Diazoverbindungen nahe, wenn man für diese die von Erlenmeyer angenommene Constitution annimmt. Das Diazobenzolchlorid ist bekanntlich nach dieser Auffassung so constituirt, dass ein fünfwertiges

Stickstoffatom einerseits mit Phenyl und Chlor, andererseits mit einem dreiwertigen Stickstoffatom verbunden ist, wie es die Formel

$$\begin{array}{c} C_6\ H_5 - N - Cl \\ \ \equiv\ \\ N \end{array}$$

ausdrückt. Es konnte dann die Verbindung einfach ohne Umlagerung durch Wegnahme der beiden Wasserstoffatome der Amingruppe entstanden sein.

$$\begin{array}{c} C_6\ H_5\ N - NH_2 \\ | \\ C_3\ H_5 \end{array} + O = \begin{array}{c} C_6\ H_5\ N \equiv N \\ | \\ C_3\ H_5 \end{array}$$

$+ H_2 O$. Ein solcher Körper hätte jedoch bei der Reduktion nicht Anilin, sondern Allylanilin erwarten lassen, vorausgesetzt, dass letzteres nicht selbst unter Abspaltung des Allyls in Anilin überzugehen vermöchte. Um dies zu entscheiden habe ich sowohl Allylanilin selbst, als auch das reine α Allylphenylhydrazin mit nascirendem Wasserstoff, der entweder aus Zinkstaub und Salzsäure, oder Zinkstaub und Essigsäure erhalten war, behandelt und im erstern Falle stets, im letztern Falle nur bei sehr langer Dauer der Reduktion eine Ueberführung in Anilin constatirt.

Da sich nun aus dem Oxydationsprodukte des Allylphenylhydrazin durch Zink und Essigsäure stets sehr leicht Anilin bildet, und zwar viel leichter wie aus dem α Allylphenylhydrazin, so ist aus diesem Grunde die erstere Formel nicht sehr wahrscheinlich.

Die zweite Möglichkeit, dass das in Frage stehende Oxydationsprodukt eine Azoverbindung

$$C_6\ H_5\ N = N\ C_3\ H_5$$

sei, wie es E. Fischer und Knoevenagel annehmen, steht zwar mit dem Verhalten der Verbindung völlig im Einklang, setzt aber voraus, dass bei einer, bei gewöhnlicher Temperatur und in verdünnter Lösung vor sich gehenden Oxydation eine Wanderung des Allyl von einem Stickstoffatom zu einem andern stattfindet. Eine solche Umlagerung, die auf den ersten Blick sehr unwahrscheinlich erscheint, ist doch, wenn man die Leichtigkeit, mit welcher bei Azoverbindungen überhaupt Umlagerungen stattfinden in Betracht zieht, nicht unmöglich. Ich erinnere hier an die leichten Umlagerungen des Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol.

$$C_6\ H_5\ N = N\ NH\ C_6\ H_5$$
$$= C_6\ H_5\ N = N\ C_6\ H_4\ NH_2$$

und daran, dass durch Einwirkung von Anilin auf Diazotoluolnitrat nach Griess dieselbe Verbindung entsteht wie durch Einwirkung von Toluidin auf Diazobenzolnitrat, obgleich doch hier ganz verschiedene Körper entstehen mussten.

$$C_6\ H_5\ NH_2 + CH_3\ C_6\ H_5{-}N = N\ NO_3$$
$$= CH_3\ C_6\ H_5\ N = N\ NHC_6\ H_5 + HNO_3$$

$$CH_3\ C_6\ H_4\ NH_2 + C_6\ H_5\ N = N\ NO_3$$
$$= C_6\ H_5\ N = N\ NH\ C_6\ H_4\ CH_3 + HNO_3.$$

Auch diese Umlagerungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur und in wässeriger Lösung vor sich. Mir scheint es demnach am wahrscheinlichsten zu sein, dass bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf das Hydrazin zuerst die Verbindung

$$C_6\ H_5\ N\ C_3\ H_5$$
$$\|\|$$
$$N$$

entsteht, welche sich aber sogleich in die beständigere Azoverbindung

$$C_6\ H_5\ N = NC_3\ H_5$$

umlagert.

Um diese Formel weiter zu bestätigen versuchte ich aus dem Oxydationsprodukt durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unsymmetrisches Hydrazin zu erhalten, in derselben Weise wie E. Fischer aus Azophenylaethyl Aethylphenylhydrazin

$$C_6\ H_5\ NH\ NHC_2\ H_5$$

darstellte.[1])

In der That konnte ich so ein oxalsaures Salz, wenn auch nur in geringer Menge erhalten, welches Fehling'sche Lösung in der Kälte stark reduzirte, sich also ganz wie ein Salz des primären Hydrazins verhielt. Die Menge desselben war jedoch zu gering, um durch Analyse die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen.

[1]) Ann. Bd. 199 Seite 330.

Wie ich unten zeigen werde gelang es mir jedoch bei der betreffenden Styrylverbindung dieselbe in etwas grösserer Menge zu erhalten, deren Analyse die angenommenen Zahlen bestätigte.

Danach entsteht also aus dem α Allylphenylhydrazin durch Oxydation mit Eisenchlorid ein Tetrazon, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd eine Azoverbindung.

α Styrylphenylhydrazin.

$$C_6 H_5 (CH_2 CH = CHC_6 H_5) NH_2.$$

Das bemerkenswerte Verhalten des Allylphenylhydrazins veranlasste mich auch die Darstellung eines secundären Hydrazins mit einem andern ungesättigten Alkoholradikal zu versuchen. Ich wählte hierzu das Styrylphenylhydrazin, welches aus dem Styrylalkohol vermittelst seines Bromides leicht zu erhalten war.

Das Styrylbromid $C_6 H_5 C_3 H_4 Br$, das bis jetzt unbekannt war, erhielt ich durch halbstündliches Kochen von Zimmtalkohol mit destillirter Bromwasserstoffsäure für obige Zwecke in genügender Reinheit. Es bildet eine dunkle, beim Abkühlen nicht erstarrende, die Augen heftig angreifende Flüssigkeit. Dieselbe ist weder für sich noch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, sodass man es ohne weitere Reinigung (nur durch Chlorcalcium getrocknet) anwenden musste.

Eine Brombestimmung gab ungefähr die für die Theorie stimmenden Zahlen:

0,3150 gr Subst. gaben 0,2902 gr Ag. Br.

Berechnet:	Gefunden:
46,6 p. Ct.	39,3.

α Styrylphenylhydrazin.

Auf 100 gr Natriumphenylhydrazin liess ich die berechnete Menge des wie oben beschriebenen Styrylbromides einwirken. In der Kälte ist die Einwirkung eine nicht so heftige wie die bei der Einwirkung von Allylbromid, jedoch beim Erhitzen geht die Umsetzung glatt von Statten. Nach vollendeter Umsetzung wurde

die Masse zur Entfernung des Bromnatriums zuerst mit Wasser geschüttelt, die Benzolschicht abgehoben und darauf dieselbe mit Salzsäure durchgeschüttelt. Es geht hierbei nur sehr wenig der gebildeten Base in die saure Lösung, während die abgetrennte Benzolschicht nach wenigen Stunden durch Ausscheidung von salzsaurem Styrylhydrazin breiförmig erstarrt. Durch Absaugen des salzsauren Salzes und Umkrystallisiren desselben aus heissem Benzol erhielt man es unmittelbar rein, wie eine Stickstoff- und eine Chlorbestimmung ergab.

0,2497 gr Subst. gaben 23,4 ccm N bei 21 ° und 744 mm Druck.

0,3446 gr Subst. gaben 0,1887 gr Ag. Cl.

Berechnet:		Gefunden:
N	10,6	10,43
Cl	13,7	13,52.

Das Salz krystallisirt in schneeweissen, seideglänzenden Blättchen, die bei 138 ° schmelzen. Dasselbe ist in Benzol viel leichter löslich wie das salzsaure Allylphenylhydrazin und wird aus seiner wässerigen Lösung durch concentrirte Salzsäure fast vollständig wieder abgeschieden. Zur Abscheidung der freien Base wurde das in Wasser gelöste salzsaure Salz durch Natronlauge zersetzt, mit Aether ausgeschüttelt und mit Aetzkali getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Aethers zurückbleibende Oel erstarrte nach einigem Stehen zu einer wenig gelb gefärbten, glänzenden Krystallmasse. Die Krystalle sind in Aether und Alkohol leicht, in Petroleumäther schwer löslich. Dieselben schmelzen bei 54 °. Die Base verhält sich in allen ihren Eigenschaften wie ein unsymmetrisches Hydrazin. Sie reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen, mit Aldehyden condensirt sie sich leicht, schwerer mit Ketonen, mit Anhydriden gibt sie Derivate der Säuren, mit Phenylsenfoel Sulfoharnstoffe. Mit Quecksilberoxyd in ätherischer Lösung gibt sie gleich dem Allylphenylhydrazin ebenfalls kein Tetrazon, sondern eine dicke, ölige, wenig basische Eigenschaften besitzende Flüssigkeit, auf welche ich im Laufe der Arbeit zurückkommen werde.

Die Analyse ergab die verlangten Werthe:

0,2302 gr Subst. gaben 0,1509 gr H_2O und 0,6785 gr. CO_2.
0,1808 gr Subst. gaben 19,8 ccm N bei 14° und 760 mm Druck.

Berechnet:		Gefunden:
H	7,1	7,2
C	80,3	80,32
N	12,5	12,8
	99,9	100,42.

Aus diesem α Styrylphenylhydrazin stellte ich folgende Derivate dar.

I.

Acetylstyrylphenylhydrazin.

$$C_6\ H_5\ N{-}NH\ CH_3\ CO$$
$$\quad\ \ |$$
$$C\ H_2{-}CH = CH\ C_6\ H_5.$$

Essigsäureanhydrid setzt sich mit Styrylphenylhydrazin unter lebhafter Erwärmung um. Nachdem zur Vervollständigung der Reaktion kurze Zeit erwärmt worden ist, wird die erhaltene Verbindung in Alkohol gegossen und Wasser bis zur deutlichen Trübung zugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Körper in farblosen Nadeln aus, die in Aether schwer, in heissem Alkohol leicht, und schon in der Kälte in Chloroform löslich sind und bei 119° schmelzen. Mit Brom in verdünnter Lösung gibt die Verbindung einen gelben Niederschlag, der in Alkohol leicht löslich ist.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:
0,1997 gr Subst. gaben 18,9 ccm N bei 15° und 734 mm.

II.

Benzylidenstyrylhydrazin.

$$C_6\ H_5\ N\ (CH_2\ CH{=}CH\ C_6\ H_5)\ N = (CH\ C_6\ H_5).$$

Bringt man berechnete Mengen Benzaldehyd mit der Base zusammen, so findet eine lebhafte Erwärmung statt und nach

kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Derselbe wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das Benzylidenstyrylphenylhydrazin bildet schwach gelb gefärbte, seideglänzende Nadeln, die bei 120° schmelzen. Es ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwieriger in kaltem.

Die Analyse ergab die verlangten Werthe:

0,1851 gr Subst. gaben 15,1 ccm N bei 15° und 736 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 8,96	9,24.

III.

Acetonstyrylphenylhydrazin.

$$C_6 H_5 N CH_2 CH=CH C_6 H_5 N=C (CH_3)_2.$$

Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Styrylphenylhydrazin mit überschüssigem Aceton im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade.

Es bildet ein hellgelbes Oel, welches jedoch nicht unzersetzt destillirte. Nachdem das überschüssige Aceton im Wasserbade abdestillirt und die letzten Reste unter Erhitzen mit dem Vacuum abgesaugt waren, gab das Condensationsprodukt die verlangten Werthe.

0,1299 gr Subst. gaben 11,6 ccm N bei 10° und 762 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,6	10,71.

IV.

Styrylphenylsulfosemicarbazid.

$$CS\begin{matrix}\diagup N\ C_6\ H_5 \\ \diagdown NH—N\ C_6\ H_5\ C_9\ H_9.\end{matrix}$$

Diese Verbindung bildet sich bei der Erwärmung molekülarer Mengen von *α* Styrylhydrazin mit Phenylsenfoel unter Zusatz von wenig Alkohol beim Erhitzen im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre auf 100°.

Beim Erkalten scheiden sich schöne weisse Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 126° schmelzen. Dieselben sind in Aether schwer, leicht löslich in Chloroform.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

0,2148 gr Subst. lieferte 0,1354 gr Ba SO_4.
0,1550 „ „ „ 16,3 ccm N bei 15° u. 731 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
S 18,91	18,61
N 11,69	11,84.

Analog der Allylbase verhielt sich auch das α Styrylphenylhydrazin bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd.

Hierbei wurde die Bildung eines Tetrazons ebenfalls nicht beobachtet, wenngleich sich minimale Spuren eines festen Körpers bildeten. Das Oxydationsprodukt bestand auch hier in einer öligen, wenig basische Eigenschaften zeigenden Flüssigkeit, welche sich nicht unzersetzt destilliren liess.

Dieselbe wurde gleich der Allylbase durch concentrirte Salzsäure unter Abscheidung einer flockigen, an der Luft sofort zerfliessenden Substanz verändert und war in verdünnter Salzsäure fast unlöslich. Es war also auch hier ein Azokörper entstanden von der Zusammensetzung

$$C_6\ H_5\ N\ CH_2\ CH = CH—N\ C_6\ H_5.$$

Die Analyse sowohl wie die Molekülargewichtsbestimmung gaben die verlangten Werthe.

0,1701 gr Subst. gaben 0,1602 gr H_2O und 0,5013 gr CO_2.
0,1505 „ „ „ 16,3 ccm N bei 14° und 746 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C 81,0	80,3
H 6,3	6,5
N 12,6	12,5
99,9	99,3.

Zur Molekülargewichtsbestimmung wurden angewandt:
52,1803 gr Eisessig und 1,999 gr Subst.

Erstarrungspunkt des Eisessigs . . 11,8
Des Gemisches 11,4

Temperaturerniedrigung . 0,4

$$\frac{0{,}4 \cdot 52{,}1803}{1{,}1999 \cdot 100} = 0{,}173 \qquad 0{,}39 : 0{,}173 = 225$$

Berechnet: 222 Gefunden: 225.

Durch gelinde Reduktion mit Zink und Essigsäure wurden auch hier reichliche Mengen Anilin erhalten.

Reduzirte man das Oxydationsprodukt in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und behandelte das entstandene Oel mit alkoholischer Oxalsäurelösung, so erhielt man ein oxalsaures Salz, welches Fehling'sche Lösung reducirte und die Zusammensetzung

$$C_6\ H_5\ C_9\ H_9\ NH_2\ C_2\ H_2\ O_4$$

besass.

Die Analyse ergab die verlangten Werte.

0,1394 gr Subst. gaben 10,8 ccm N bei 10^0 u. 761 mm Druck.

Somit ist sicher nachgewiesen, dass das Oxydationsprodukt des *α* Styrylphenylhydrazin eine Azoverbindung ist, die aus dem unsymmetrischen Hydrazin nur durch Umlagerung entstehen konnte.

Die secundären Hydrazine mit ungesättigten Alkoholradikalen unterscheiden sich also durch ihr Verhalten gegen gelbes Quecksilberoxyd charakteristisch von denjenigen, welche gesättigte Radikale enthalten.